

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑯

Int. Cl. 2:

G 03 C 1-48

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 39 460 A1

⑯

Offenlegungsschrift 24 39 460

⑯

Aktenzeichen: P 24 39 460.3

⑯

Anmeldetag: 16. 8. 74

⑯

Offenlegungstag: 26. 2. 76

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

⑯

Bezeichnung: Thermisch entwicklungsfähiges lichtempfindliches Material

⑯

Anmelder: Fuji Photo Film Co., Ltd., Ashigara, Kanagawa (Japan)

⑯

Vertreter: Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 2000 Hamburg

⑯

Erfinder: Noguchi, Yasuhiro; Masuda, Takao; Asaka, Saitama (Japan)

DT 24 39 460 A1

⊕ 2.76 609 809/611

18:70

DR. E. WIEGAND DIPL-ING. W. NIEMANN
 DR. M. KOHLER DIPL-ING. C. GERNHARDT
 MÜNCHEN HAMBURG

2439460

TELEFON: 555476
 TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 2,
 MATHILDENSTRASSE 12

W. 42101/74 - Ko/Ne

16. August 1974

Fuji Photo Film Co., Ltd.
 Minami Ashigara-shi, Kanagawa (Japan)

Thermisch entwicklungsfähiges lichtempfindliches
 Material

Die Erfindung betrifft ein thermisch entwicklungsfähiges lichtempfindliches Material und insbesondere ein thermisch-entwicklungsfähiges lichtempfindliches Material, welches eine Oberüberzugsschicht enthält, die eine Polymerdispersion von Kaolin aufweist.

Gemäss der Erfindung wird ein thermisch entwicklungsfähiges lichtempfindliches Material angegeben, welches einen Träger mit einer darauf befindlichen Schicht aus (a) einem organischen Silbersalz, (b) einer katalytischen Menge eines Silberhalogenides oder einer zur Bildung eines lichtempfindlichen Silberhalogenides bei der Umsetzung mit dem organischen Silbersalz der Komponente (a) fähigen Komponente, (c) ein reduzierendes Mittel und (d) einen Binder sowie

eine Oberüberzugsschicht, die eine Polymerschicht mit darin dispergiertem Kaolin aufweist, umfasst.

Bisher wurden die photographischen Verfahren unter Anwendung von Silberhalogeniden am weitesten angewandt, da dieses Verfahren eine ausgezeichnete Empfindlichkeit, Graduierung und ähnliche photographische Eigenschaften im Vergleich zum elektrophotographischen Verfahren, dem photographischen Verfahren von Diazotyp und dgl., ergibt.

Jedoch muss das bei diesem Verfahren angewandte lichtempfindliche Silberhalogenidmaterial nach der bildweisen Belichtung einer Entwicklungsbehandlung unter Anwendung eines Entwicklers und einigen Behandlungsstufen der Stoppbehandlung, Fixierung, Wäsche, Stabilisierung und dgl. unterworfen werden, um eine Verfärbung oder Verblässung des entwickelten Bildes bei normaler Beleuchtung zu verhindern und um auch zu verhindern, dass die nicht-entwickelten Bereiche (nachfolgend mit "Hintergrund" bezeichnet) geschwärzt werden. Deshalb treten Schwierigkeiten insofern auf, als die Behandlung dieses Materials zeitraubend und umständlich ist, dass der menschliche Körper der Gefahr bei der Handhabung der Chemikalien hierfür ausgesetzt ist und dass die Behandlungsräume und die Hände und Kleidungsstücke der Arbeiter verschmutzt werden.

Deshalb sind beim photographischen Verfahren unter Anwendung von Silberhalogeniden Verbesserungen, wodurch das Material im trockenen Zustand ohne Lösungsbehandlung behandelt werden kann und wobei die behandelten Bilder stabil gehalten werden können, sehr erwünscht.

Zu diesem Zweck wurden bereits verschiedene Versuche unternommen. Einer dieser Versuche besteht in dem sogenannten kombinierten Entwicklungs- und Fixierverfahren entsprechend der US-Patentschrift 2 875 048, der britischen Patentschrift

954 453, der deutschen Patentschrift 1 163 142 und dgl., wobei zwei Arbeitsgänge der Entwicklung und Fixierung, die beim üblichen photographischen Silberhalogenidverfahren getrennt durchgeführt werden, in einer Stufe bewirkt werden. Ein weiterer Versuch besteht in der Umwandlung der Arbeitsgänge der Nachbehandlung bei den bisherigen photographischen Silberhalogenidverfahren in Trockenarbeitsgänge, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift 1 174 159 und den britischen Patentschriften 943 376, 951 644 und dgl. beschrieben sind. Ein weiterer Versuch entsprechend der japanischen Patent-Veröffentlichung 22185/70 und den US-Patentschriften 3 152 904, 3 457 075, 3 635 719, 3 645 739 und 3 756 829 besteht in der Anwendung einer thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materials, welches ein lichtempfindliches Element enthält, das hauptsächlich ein Silbersalz, wie ein Silbersalz einer langkettigen aliphatischen Carbonsäure, beispielsweise Silberbehenat und dgl., ein Silbersalz von Saccharin, ein Silbersalz von Benzotriazol oder dgl., und eine katalytische Menge eines Silberhalogenids enthält. Die vorliegende Erfindung gehört zur dritten Kategorie der vorstehend aufgeführten drei Versuche.

Es ist häufig erwünscht, direkt auf die Kopien nach der Bildung der kopierten Bilder unter Anwendung eines thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materials zu schreiben, d. h. eines thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materials mit einer lichtempfindlichen Schicht, welche durch Aufzichten eines thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materials geliefert wurde, welches hauptsächlich aus einem lichtstabilen organischen Silbersalz, wie dem Silbersalz einer aliphatischen Säure, beispielsweise Silberbehenat und dgl., einem Silbersalz von Benzotriazol oder einem Silbersalz von Saccharin, einer katalytischen

Menge eines lichtempfindlichen Silberhalogenides, eines reduzierenden Mittels und eines polymeren Binders besteht. Jedoch war das Schreiben auf derartig übliche thermisch entwicklungsfähige lichtempfindliche Materialien bisher nicht möglich.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in einem thermisch entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Material, auf welches leicht nach der Behandlung geschrieben werden kann.

Infolge zahlreicher Untersuchungen zur Erzielung der vorstehenden Aufgabe ergibt sich gemäss der Erfindung ein thermisch-entwicklungsfähiges lichtempfindliches Material, welches aus einem Träger besteht, welcher aufweist (a) ein Silbersalz, (b) eine katalytische Menge eines lichtempfindlichen Silberhalogenides oder einer Komponente, die zur Bildung eines lichtempfindlichen Silberhalogenides bei der Umsetzung mit dem Silbersalz der Komponente (a) fähig ist, (c) ein reduzierendes Mittel und (d) einen Binder, welches darüber eine Oberüberzugsschicht, die eine Polymerdispersion mit dem Gehalt von darin dispergiertem Kaolin umfasst, aufweist.

Die Polymeren für die Oberüberzugsschicht gemäss der Erfindung müssen wenig gefärbt, löslich in einem Lösungsmittel und gegebenenfalls wärmebeständig sein. Spezifische Beispiele für Polymere, die in günstiger Weise für die Oberüberzugsschicht gemäss der Erfindung verwendet werden können, umfassen

(A) Copolyester, beispielsweise solche aus dem Reaktionsprodukt eines Polymethylenglykols der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, worin n eine ganze Zahl von 2 bis einschliesslich 10 bedeutet, und (1) Hexahydroterephthalsäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäuren, (2) Terephthalsäure, Isophthalsäure und Sebacinsäuren, (3) Terephthalsäure und Sebacinsäuren, (4) Terephthalsäure und Isophthalsäuren und (5) Gemischen

der aus den vorstehend angegebenen Glykolen hergestellten Copolyester und (1) Terephthalsäure, Isophthalsäure und Sebacinsäure und (2) Terephthalsäure, Isophthalsäure, Sebacinsäure und Adipinsäure hergestellten Copolyestern,

- (B) Nylonverbindungen oder Polyamide, beispielsweise N-Methoxymethylpolyhexamethylenadipamid,
- (C) Vinylidenchlorid-Copolymere, beispielsweise Vinylidenchlorid/Acrylnitril, Vinylidenchlorid/Methylacrylat und Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere,
- (D) Äthylen/Vinylacetat-Copolymere,
- (E) Celluloseäther, beispielsweise Methylcellulose, Äthylcellulose und Benzylcellulose,
- (F) Polyäthylen,
- (G) Synthetische Kautschuke, beispielsweise Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Chlor-2-butadien-1,3-polymer,
- (H) Celluloseester, beispielsweise Celluloseacetat, Celluloseacetatsuccinat und Celluloseacetatbutyrat,
- (I) Polyvinylester, beispielsweise Polyvinylacetat/Acrylat, Polyvinylacetat/Methacrylat und Polyvinylacetat,
- (J) Polyacrylat-und α -Alkylpolyacrylatester, beispielsweise Polymethylmethacrylat und Polyäthylmethacrylat,
- (K) Höher-molekulare Polyäthylenoxide von Polyglykolen mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 4000 bis 1 000 000,
- (L) Polyvinylchlorid und Copolymer, beispielsweise Polyvinylchlorid/Vinylacetat,
- (M) Polyvinylacetal, beispielsweise Polyvinylbutyral, Polyvinylformal,
- (N) Polyformaldehyde,
- (O) Polyurethane,
- (P) Polycarbonate,
- (Q) Polystyrole,

(R) Gelatine und ihre Derivate, beispielsweise phthaloierte Gelatine,

(S) Polyvinylalkohol,

(T) Natürliche Kolloide, beispielsweise Leim, Casein, Gummi arabicum.

Ein charakteristischer Gesichtspunkt der Erfindung besteht in der Einverleibung von Kaolin in die vorstehend geschilderten Polymeren für die Oberüberzugsschicht.

Kaolin ist ein feines weisses Mineralpulver, das auch als Chinaton bezeichnet wird. Kaolin ist eine Art von Ton, die aus einem oder mehreren der Materialien Kaolinit, Nacrit, Dickit, Halloysit, hydratisiertem Halloysit und dgl., besteht. Es wird aus verschiedenen Gebieten in der Welt erhalten und erläuternde Beispiele hierfür sind Zettlitz-Kaolin (Tschechoslowakei) Georgia-Kaolin (USA), Kwangyan-Kaolin (Korea), Hong Kong-Kaolin, Sekishiro Kaolin (Tochigi Prefecture, Japan) Ibusuki-Kaolin (Kagoshima Prefecture, Japan) und dgl.

Kaolin ist ein hydratisiertes Silikatmineral des Aluminiums mit der grundlegenden chemischen Formel $Al_2SiO_5(OH)_4$, wobei die Formel für Halloysit $Al_2SiO_5(OH)_4nH_2O$ ist. Gemäss der Erfindung können sämtliche technisch erhältlichen Beispiele von Kaolin verwendet werden. D. h. zusätzlich zu üblichen Kaolin können säurebehandelter Kaolin und wärmebehandelter Kaolin gleichfalls angewandt werden.

Das wirksame Gewichtsverhältnis von Kaolin, welches zu der Oberüberzugs- Polymerschicht zugegeben wird, beträgt etwa 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren. Insbesondere ist ein Verhältnis von 5 bis 25 Gew.% für vorteilhafte Ergebnisse günstig. Falls die zugesetzte Menge zu klein ist, können die gewünschten Effekte nicht erhalten

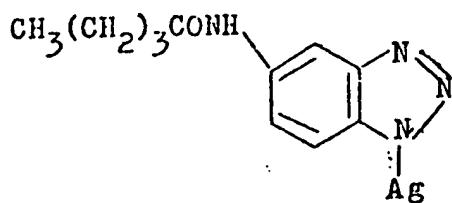
werden, während, falls die zugesetzte Menge zu gross ist, die Oberüberzugsschicht mechanisch schwach wird.

Bei der praktischen Ausführung der Erfindung wird Kaolin zu der Oberüberzugs-Polymerlösung zugégeben und nach der einheitlichen Dispergierung unter Anwendung geeigneter Massnahmen wird die erhaltene Dispersion auf die lichtempfindliche Schicht aufgezogen.

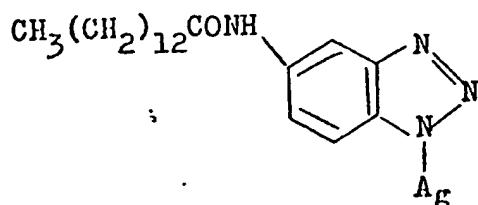
Die Stärke der Oberüberzugs-Polymerenschicht ist üblicherweise etwa 1 Mikron bis 20 Mikron, vorzugsweise etwa 1 bis 3 Mikron. Eine zu kleine Stärke würde den Effekt verringern, während eine zu grosse Stärke zu einer Erhöhung der Herstellungskosten führen würde.

Die organischen, als Komponente (a) gemäss der Erfindung verwendbaren Silbersalze sind solche, die verhältnismässig stabil gegen Licht sind, farblos erscheinen, weiss oder schwach-gefärbt sind und Silber (Bilder) beim Erhitzen auf eine Temperatur höher als etwa 80° C, vorzugsweise höher als 100° C in Gegenwart von licht-belichtetem Silberhalogenid bei der Reaktion mit einem reduzierenden Mittel bilden. Geeignete Beispiele für organische Silbersalze umfassen die Silbersalze organischer Verbindungen mit einer Iminogruppe, einer Mercaptogruppe, einer Thiongruppe oder einer Carboxylgruppe. Geeignete spezifische Beispiele derartiger Verbindungen sind nachfolgend angegeben.:

- (1) Silbersalze von Verbindungen mit einer Iminogruppe; Silbersalz von Benzotriazol, Silbersalz von Nitrobenzotriazol, Silbersalz von alkylsubstituierten Benzotriazol, beispielsweise Silbersalz von Methylbenzotriazol und dgl., Silbersalz von halogensubstituierten Benzotriazol, beispielsweise Silbersalz von Brombenzotriazol, Silbersalz von Chlorbenzotriazol und dgl., Silbersalze von Carboimid-substituierten Benzotriazol, beispiels-



oder



und dgl., Silbersalz von substituierten Benzimidazol, beispielsweise Silbersalz von 5-Chlorbenzimidazol, Silbersalz von 5-Nitrobenzimidazol und dgl., Silbersalz von Carbazol, Silbersalz von Saccharin, Silbersalz von Phthalazinon, Silbersalz von substituierten Phthalazinon, Silbersalz von Phthalimid, Silbersalz von Pyrrolidon, Silbersalz von Tetrazol, Silbersalz von Imidazol und dgl.

(2) Silbersalze von Verbindungen mit einer Mercapto-gruppe oder einer Thiongruppe:

Silbersalz von 3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol, Silbersalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Silbersalz von 2-Mercapto-5-aminothiadiazol, Silbersalz von

1-Phenyl-5-mercaptotetrazol, Silbersalz von
2-Mercaptobenzothiazol, Silbersalz von 2-(S-
Äthylthioglykolamido)-benzothiazol, Silber-
thioglykolate entsprechend der japanischen Patent-
Veröffentlichung 2822/73, beispielsweise Silber-S-
alkyl ($C_{12}-C_{22}$)-thioglykolate und dgl., Silber-
dithiocarboxylate, beispielsweise Silberdithio-
acetat und dgl., Silbersalze von Thioamid, Silber-
salze von Thiopyridin, beispielsweise Silbersalz
von 5-Carbäthoxy-1-methyl-2-phenyl-4-thiopyridin
und dgl., Silbersalze von Dithiodihydroxybenzol,
Silbersalz von Mercaptotriazin, Silbersalze von
2-Mercaptobenzoxazol, Silbersalze von Mercapto-
oxadiazol und dgl.

(3) Silbersalze von Verbindungen mit einer Carboxyl-
gruppe:

(i) Silbersalze aliphatischer Carbonsäuren, wie
Silbercaprat, Silberlaurat, Silbermyristat,
Silberpalmitat, Silberstearat, Silberbehenat,
Silbermaleat, Silberfumarat, Silbertartrat,
Silberfuroat, Silberlinoleat, Silberoleat,
Silberhydroxystearat, Silberadipat, Silber-
sebacat, Silbersuccinat, Silberacetat, Silber-
butyrat, Silbercamphorat und dgl.

(ii) Silbersalze von aromatischen Carbonsäuren
und anderen Verbindungen: Silberbenzoat, sub-
stituiertes Silberbenzoat, beispielsweise Sil-
ber-3,5-dihydroxybenzoat, Silber-o-methyl-
benzoat, Silber-m-methylbenzoat, Silber-p-
methylbenzoat, Silber-2,4-dichlorbenzoat,
Silberacetamidobenzoat, Silber-p-phenylbenzoat,
und dgl., Silbergallat, Silbertannat, Silber-
phthalat, Silberterephthalat, Silbersalicylat,

Silberphenylacetat, Silberpyromellitat, Silbersalze von 4'-n-Octadecyloxydiphenyl-4-carbonsäure, Silbersalze einer Thioncarbon-säure entsprechend der US-Patentschrift 3 785 830, Silbersalze einer aliphatischen Carbonsäure mit einer Thioäthergruppe entsprechend der US-Patentschrift 3 330 663 und ähnliche Verbindungen.

(4) Andere Silbersalze:

Silbersalz von 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazainden, Silbersalz von 5-Methyl-7-hydroxy-1,2,3,4,6-pentazainden, Silbersalze von Tetrazainden entsprechend der britischen Patentschrift 1 230 642, Silbersalze von S-2-Aminophenylthioschwefelsäure entsprechend der US-Patentschrift 3 549 379, Silbersalze von metallhaltigen Aminoalkoholen entsprechend der japanischen Patentanmeldung 6586/71, Silbersalze von organischen Säuremetallchelaten entsprechend der belgischen Patentschrift 768 411 und ähnliche.

Erforderlichenfalls können Titanoxid, Zinkoxid, Carbonsäuren von anderen Metallsalzen als Silber, beispielsweise Goldlaurat, Goldstearat, Goldbehenat und dgl., oder ähnliche oxidierende Mittel in Kombination mit den vorstehend geschilderten organischen Silbersalzen verwendet werden. Diese Silbersalze sind verhältnismässig stabil gegenüber Licht und die in den belichteten Bereichen liegenden Silbersalze werden beim Erhitzen mit dem reduzierenden Mittel unter Zuhilfenahme der katalytischen Wirkung des belichteten Silberhalogenides unter Bildung des Silberbildes reduziert.

Die reduzierenden Mittel, die erfindungsgemäss verwendet werden können, müssen zur Reduktion der organischen Silbersalze beim Erhitzen in Gegenwart von belichtetem Silberhalogenid fähig sein.

Das geeignete Reduziermittel beruht auf der Kombination mit dem organischen Silbersalz. Geeignete Beispiele für reduzierende Mittel sind substituierte Phenole, substituierte oder nicht-substituierte Bisphenole oder Bisnaphthole, Di- oder Polyhydroxybenzole, Di- oder Polyhydroxynaphthaline, substituierte oder nicht-substituierte Naphthole, Hydrochinonmonoäther, Ascorbinsäure oder ihre Derivate, 3-Pyrazolidone, Pyrazolin-5-one, reduzierende Saccharide, Kojisäure, Hinokitiol und dgl., wobei substituierte Phenole und substituierte oder unsubstituierte Bisphenole bevorzugt werden.

Spezifische Beispiele dieser Verbindungen sind die folgenden: Hydrochinon, Phenylhydrochinon, Hydrochinonmonosulfonat, tert.-Octylhydrochinon, tert.-Butylhydrochinon, 2,5-Dimethylhydrochinon, Methylhydrochinon, Chlorhydrochinon, Bromhydrochinon, 2,6-Dimethylhydrochinon, Methoxyhydrochinon, Äthoxyhydrochinon, β -Methoxyphenol, p-Äthoxyphenol, Hydrochinonmonobenzyläther, Catechin, Pyrogallol, Resorcin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 2-Methoxy-4-aminophenol, 2,4-Diaminophenol, 2- β -Hydroxyäthyl-4-aminophenol, p-tert.-Butylphenol, p-tert.-Amylphenol, p-Cresol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol, p-Acetophenol, p-Phenylphenol, o-Phenylphenol, 1,4-Dimethoxyphenol, 3,4-Xylenol, 2,4-Xylenol, 2,6-Dimethoxyphenol, Natrium-1-amino-2-naphthol-6-sulfonat, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 1-Hydroxy-4-methoxynaphthalin, 1-Hydroxy-4-äthoxynaphthalin, 1,4-Dihydroxynaphthalin, 1,3-Dihydroxynaphthalin, 1-Hydroxy-4-aminonaphthalin, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1-Hydroxy-2-phenyl-4-methoxynaphthalin, 1-Hydroxy-2-methyl-4-methoxynaphthalin, α -Naphthol, β -Naphthol, 1,1'-Dihydroxy-2,2'-binaphthyl, 4,4'-Dimethoxy-1,1'-dihydroxy-2,2'-binaphthyl, 6,6'-Dibrom-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl, 6,6'-Dinitro-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl,

Bis-(2-hydroxy-1-naphthyl)-methan, Bisphenol A, 1,1-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-3,5,5-trimethylhexan, 2,2,4-Trimethylpentyl-bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-methan, Bis-(2-Hydroxy-3-tert.-butyl-5-methylphenyl)-methan, Bis-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)-methan, 4,4'-Methylen-bis-(3-methyl-5-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylenbis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylenbis-(2-tert.-butyl-4-äthylphenol), 2,6-Bis-(2-hydroxy-3-tert.-butyl-5-methylbenzyl)-4-methylphenol, 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyl, 1-Ascorbinsäure, 1-Ascorbinsäuremonoester, 1-Ascorbinsäurediester, p-Oxyphenylglycin, N,N-Diäthyl-p-phenylen diamin, Furoin, Benzoin, Dihydroxyaceton, Glycerinaldehyd, Rodizonsäuretetrahydroxychinon, Methylgallat, Propylgallat, Hydroxytetrolsäure, N,N-Di-(2-äthoxyäthyl)-hydroxyamin, Glucose, Lactose, 1-Phenyl-3-pyrazolidon, 4-Methyl-4-hydroxymethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, Bis-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyldimethylamin und α, α' -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-dimethyläther. Diese reduzierenden Mittel können auch gemeinsam gewünschtenfalls im Gemisch verwendet werden.

Beispielsweise sind für Silberslaze von höheren Fettsäuren, wie Silberbehenat, verhältnismässig starke reduzierende Mittel, wie Bisphenole geeignet, während für Silbersalze von niedrigeren Fettsäuren, wie Silberlaurat, verhältnismässig schwach-reduzierende Mittel, wie substituierte Phenole geeignet sind. Falls deshalb ein schwach-reduzierendes Mittel, beispielsweise p-(tert.-Butyl)-phenol, für Silberbehenat verwendet wird, ergeben sich Bilder lediglich mit einer schwachen Dichte, während, falls ein stark reduzierendes Mittel, beispielsweise Hydrochinon, für Silberlaurat verwendet wird, der Schleier erhöht wird, so dass

sich eine Verringerung des Kontrastes der Bilder einstellt.

Die geeignete Menge des reduzierenden Mittels, die gemäss der Erfindung zuzusetzen ist, beträgt etwa 0,1 Mol bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 Mol bis 2 Mol, auf 1 Mol des organischen Silbersalzes. Die Menge wird auf die Kombination von organischem Silbersalz und reduzierendem Mittel bezogen.

Das lichtempfindliche Silberhalogenid, welches in katalytischer Menge gemäss der Erfindung verwendet wird, besteht aus Silberchlorid, Silverbromid, Silverbromjodid, Silberchlorbromjodid, Silberchlorbromid, Silberjodid oder Gemischen hiervon. Diese lichtempfindlichen Silberhalogenide können grobkörnig oder feinkörnig sein. Emulsionen von besonders feinen Körnern sind jedoch besonders brauchbar. Die geeignete Grösser der Silberhalogenidteilchen beträgt etwa 0,001 Mikron bis 1 Mikron, vorzugsweise 0,01 Mikron bis 0,5 Mikron.

Emulsionen, die ein lichtempfindliches Silberhalogenid enthalten, können nach jeder bekannten Weise auf dem Gebiet der Photographie hergestellt werden. Als Beispiele derartiger Emulsionen seien angegeben, Emulsionen, die nach dem Einzeldüsenv erfahren, Emulsionen, die nach dem Doppeldüsenv erfahren hergestellt sind, beispielsweise Lippmann-Emulsionen, ammoniakalische Emulsionen, mit Thiocyanat- oder Thioäther gereifte Emulsionen, Emulsionen entsprechend den US-Patentschriften 2 222 264, 3 320 069, 3 271 157 und ähnliche Emulsionen.

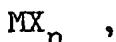
Die erfindungsgemäss eingesetzten Silberhalogenide können können mit chemischen Sensibilisatoren, wie reduzierenden Mitteln, Schwefel, Selenverbindungen, Goldverbindungen, Platinverbindungen, Palladiumverbindungen oder Kombinationen hiervon sensibilisiert sein. Geeignete Sensibilisierverfahren sind z. B. in den US-Patentschriften 2 623 499, 2 399 083, 3 297 447 und 3 297 446 angegeben.

Die katalytische Menge des lichtempfindlichen Silber-

halogenides kann getrennt hergestellt werden und als eine Komponente der lichtempfindlichen Schicht im Rahmen der Erfindung in der vorstehenden Weise verwendet werden. Stärker bevorzugt wird jedoch die katalytische Menge des lichtempfindlichen Silberhalogenides durch Reaktion eines Halogenides als katalytische Menge der das lichtempfindliche Silberhalogenid bildenden Komponente mit dem organischen Silbersalz hergestellt, welches eine Komponente des lichtempfindlichen Materials gemäss der Erfindung darstellt.

In einem Beispiel ist das einzig Erforderliche, eine Lösung eines Halogenides, wie Ammoniumbromid, zu der Polymerdispersion des organischen Silbersalzes, wie Silberlaurat, zuzusetzen. Bei einer Untersuchung, beispielsweise der Änderung des Röntgenbeugungsmusters, ergibt sich klar, dass ein Teil des Silberlaurates und des Ammoniumbromides miteinander unter Bildung von Silberbromid reagierten.

Als geeignete Halogenide für die Komponente (b) gemäss der Erfindung seien anorganische Halogenide, beispielsweise entsprechend der allgemeinen Formel



worin M ein Wasserstoffatom, eine Ammoniumgruppe oder ein Metallatom, X ein Halogenatom und n die Zahl 1, falls M ein Wasserstoffatom oder eine Ammoniumgruppe ist, oder die Wertigkeit von M, falls M ein Metallatom ist, bedeuten, aufgeführt.

Spezifische Beispiele für Halogenide sind Halogenwasserstoffe, Ammoniumhalogenide, Halogenide von Strontium, Cadmium, Zink, Zinn, Chrom, Natrium, Barium, Eisen, Cäsium, Lanthan, Kupfer, Calcium, Nickel, Magnesium, Kalium, Aluminium, Antimon, Gold, Kobalt, Quecksilber, Blei, Beryllium, Lithium, Mangan, Gallium, Indium, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Iridium, Platin, Thallium, Wismut und dgl.

Weiterhin können auch organische Halogenverbindungen, wie Triphenylmethylchlorid, Triphenylmethylbromid, 2-Brom-2-methylpropan, 2-Brombuttersäure, 2-Bromäthanol, Dichlorbenzophenon und dgl., und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Jodofom, Bromoform, Tetrabromkohlenstoff und dgl., verwendet werden.

Die geeignete Menge dieser lichtempfindlichen Silberhalogenide oder Halogenidverbindungen, die zur Bildung eines Silberhalogenides fähig sind, werden in einer katalytischen Menge von etwa 0,001 Mol bis 0,5 Mol, vorzugsweise 0,01 Mol bis 0,3 Mol auf 1 Mol des organischen Silbersalzes eingesetzt. Falls die Menge niedriger als die untere Grenze dieses Bereiches ist, wird die Empfindlichkeit verringert. Falls andererseits die Menge die obere Grenze dieses Bereiches übersteigt, wird die Menge des gebildeten Silberhalogenides gross. Da Silberhalogenid die Eigenschaft hat, dass es allmählich bei Raumlicht geschwärzt wird, verursacht der Überschuss an Silberhalogenid, dass der Nicht-Bildbereich allmählich geschwärzt wird, wenn das wärmeentwickelte Material unter Raumlicht belassen wird, so dass der Kontrast zwischen den Bildbereichen und Nicht-Bildbereichen abgeschwächt wird.

In den thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Massen gemäss der Erfindung kann ein Binder verwendet werden.

Üblicherweise werden hydrophobe Substanzen als Binder verwendet, jedoch können auch hydrophile Binder eingesetzt werden! Die vorstehend geschilderten Polymeren sind für die Oberüberzugsschicht gemäss der Erfindung in gleicher Weise geeignet, wie die Binderkomponente (d). Derartige Binder sind transparent oder halb-transparent und erläuternde Beispiele sind z. B. natürliche Substanzen, wie Gelatine, Gelatinederivate, Cellulosederivate, und dgl. und synthetische

tische Polymermaterialien, wie Polyvinylverbindungen, Acrylamidpolymere und dgl. Weitere geeignete synthetische Polymerverbindungen umfassen dispergierte Vinylverbindungen vom Latextyp.

Bevorzugte hochmolekulare Substanzen und Harze umfassen Polyvinylbutyral, Celluloseacetatbutyrat, Poly-methylmethacrylat, Polyvinylpyrrolidon, Äthylcellulose, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschukchlorid, Polyisobutylene, Butadien-Styrol-Copolymere, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere, Vinylacetat-Vinylchlorid-Maleinsäure-Copolymere, Polyvinylalkohol und ähnliche Materialien.

Das geeignete Gewichtsverhältnis der Menge des Binders zu dem organischen Silbersalz beträgt etwa 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 3.

Eine grosse Vielzahl von Trägern kann als Träger für die thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materialien in der praktischen Ausführung der Erfindung verwendet werden. Erläuternde Beispiele umfassen Cellulose-nitratfilme, Celluloseesterfilme, Polyvinylacetalfilme, Polystyrolfilme, Polyäthylenterephthalatfilme, Polycarbonatfilme, andere Kunststoffmassen, Glas, Papier, Metall und dgl. Die geeignete Überzugsmenge auf dem Träger kann im Bereich von etwa 0,2 g bis etwa 3 g (als Silber), vorzugsweise 0,3 g bis 2 g (als Silber), je m^2 des Trägers liegen.

Bei der praktischen Ausführung der Erfindung kann eine antistatische Schicht oder eine elektrisch leitende Schicht auf dem thermisch entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Material ausgebildet sein. Auch kann hierin eine Antihalationssubstanz oder ein Antihalationsfarbstoff einverleibt sein.

In den thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materialien können in der praktischen Ausführung der Erfin-

dung weiterhin in der Oberüberzugsschicht zusammen mit dem Kaolin gewünschtenfalls Mattierungsmittel, wie Stärke, Titandioxid, Zinkoxid, Kieselsäure und dgl., einverleibt sein. Diese Mattierungsmittel können in der lichtempfindlichen Schicht einverleibt sein. Auch fluoreszierende Aufhellungsmittel, wie Stilbene, Triazine, Oxazole, Cumarine und dgl., können einverleibt sein.

Die thermisch entwicklungsfähige lichtempfindliche Schicht und die Oberüberzugsschicht, die in der praktischen Ausführung der Erfindung verwendet wird, können auf den Träger unter Anwendung verschiedener Überzugsverfahren unter Einschluss des Eintauchüberzugsverfahrens, des Luftmesscraufstreichenverfahrens, des Gardinenüberzugsverfahrens, und des Extrudierüberzugsverfahren unter Anwendung eines Trichters entsprechend der US-Patentschrift 2 681 294 aufgebracht werden. Gewünschtenfalls können zwei oder mehr Schichten gleichzeitig aufgetragen werden.

Optische Sensibilisierfarbstoffe können vorteilhaftweise verwendet werden, so dass eine erhöhte Lichtempfindlichkeit des erfindungsgemäss eingesetzten Elementes erreicht wird. Beispielsweise kann eine optische Sensibilisierung durch Zusatz eines Sensibilisierfarbstoffe als Lösung oder Dispersion in einem organischen Lösungsmittel bewirkt werden. Geeignete optische Sensibilisatoren sind beispielsweise Cyaninfarbstoffe, Mercocyaninfarbstoffe, Die trinuklearen Merocyaninfarbstoffe, entsprechend der US-Patentschrift 3 719 495, die Merocyaninfarbstoffe entsprechend der japanischen Patent-Veröffentlichung 6329/1972, Rhodacyaninfarbstoffe, beispielsweise die in der japanischen Patent-Veröffentlichung 14916/1973 aufgeführten Rhodacyaninfarbstoffe, Styryl-Chinolinfarbstoffe, beispielweise die Styrylchinolinfarbstoffe entsprechend der japanischen Patent-Veröffentlichung 127999/1973, halogensubstituierte

Fluoreszeine oder ähnliche saure Farbstoffe entsprechend den japanischen Patent-Veröffentlichungen 7624/1973, 12587/1974, 50903/1973 und 81550/1973.

Die bei der Belichtung der vorstehend geschilderten thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Elementen mit einer Strahlung aus einer Xenon-Lampe, einer Wolfram-Lampe, einer Quecksilber-Lampe oder einer ähnlichen Lichtquelle gebildeten latenten Bilder können einfach durch Erhitzen des lichtempfindlichen Materials entwickelt werden. Deshalb besteht eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren zur Entwicklung latenter Bilder in den belichteten thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Elementen durch Erhitzen auf etwa 100 bis etwa 160° C, bis die gewünschten Bilder entwickelt sind. Die geeigneten Entwicklungstemperaturen betragen etwa 100 bis 160° C und üblicherweise werden Temperaturen von 110 bis 140° C angewandt. Höhere oder niedrigere Temperaturen können innerhalb des vorstehend geschilderten Bereiches durch entsprechende Verlängerung oder Abkürzung der Erhitzungszeit gewählt werden. Stabile Bilder können üblicherweise bei einer Entwicklung während etwa 1 Sekunde bis zu 60 Sekunden erhalten werden.

Verschiedene Massnahmen zur Wärmeentwicklung können angewandt werden. Beispielsweise kann das vorstehend geschilderte Element mit einer einfachen Heizplatte oder dgl. oder mit einer erhitzen Trommel in Kontakt gebracht werden oder in einigen Fällen kann das Material durch einen erhitzen Raum geführt werden. Das Material kann auch unter Anwendung von Hochfrequenzinduktionserhitzung oder unter Anwendung eines Laserstrahles erhitzt werden.

Die Vorteile der Erfindung sind die folgenden:

(1) Auf Grund der Erfindung ergibt sich ein behandeltes lichtempfindliches Material, worauf mit einem Bleistift,

einem Kugelschreiber oder einer Tintenfeder geschrieben werden kann. Die Obenüberzugsschicht des Polymeren verbessert sowohl die folgenden Gesichtspunkte als auch diesen Vorteil.

(2) Die Lagerungsstabilität wird verbessert. Wie vorstehend angegeben, besteht das thermisch entwicklungsfähige lichtempfindliche Material aus einem Träger mit einer darauf befindlichen lichtempfindlichen Masse, die hauptsächlich ein organisches Silbersalz, eine katalytische Menge eines lichtempfindlichen Silberhalogenides, ein reduzierendes Mittel und einen Binder umfasst. Von den verschiedenen in der lichtempfindlichen Masse enthaltenen Komponenten wird das reduzierende Mittel besonders stark durch den Sauerstoff der Luft angegriffen. Es wird insbesondere ernsthaft angegriffen, wenn es bei erhöhter Temperatur und hoher Feuchtigkeit gelagert wird. Wenn das reduzierende Mittel oxidiert wird, verliert es seine Fähigkeit als reduzierendes Mittel und wird zur Reduktion des organischen Silbersalzes bei der katalytischen Einwirkung des belichteten Silberhalogenides beim Erhitzen unter Bildung von Silberbildern wirksam. Deshalb können zufriedenstellende Bilder nicht erhalten werden.

Jedoch wird durch die Ausbildung der Obenüberzugsschicht auf der lichtempfindlichen Schicht gemäss der Erfindung die Luftoxidation des reduzierenden Mittels verhindert, wodurch markant die Lagerungsstabilität verbessert wird.

(3) Gewünschtenfalls kann die Haftung der aufgezogenen Filmes an den Einrichtungen zur Entwicklung verbessert werden. Wenn beispielsweise ein thermisch entwicklungsfähiges lichtempfindliches Material unter Anwendung von Polyvinylbutyral als Binder für die lichtempfindliche Schicht, beispielsweise bei der Wärmeentwicklung durch Erhitzen auf

130° C während 20 Sekunden zu entwickeln versucht wird, indem das Material zwischen erhitze Metallplatten gebracht wird, wird das als Binder verwendete Polyvinylbutyral in solchem Ausmass erweicht, dass die aufgezogene Schicht nachteiligerweise an der Metallplatte anhaftet. Wenn jedoch ein wärmebeständiges Polymeres oder ein Polymeres mit einem hohen Erweichungspunkt als Polymerschicht, die die Kaolin-polymerdispersion enthält, auf der lichtempfindlichen Masse verwendet wird, besteht keine Möglichkeit, dass diese Haftung der aufgezogenen Schicht an der Metallplatte beibehalten wird, wodurch eine sichere Entwicklung ohne Schädigung der Filmoberfläche sichergestellt wird.

(4) Die Kräuselung des thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materials kann verringert werden. Falls beispielsweise ein verhältnismässig dünnes Papier oder ein verhältnismässig dünner Film als Träger verwendet wird, und eine lichtempfindliche Masse oder eine Oberüberzugschicht darauf in dieser Reihenfolge aufgezogen werden und getrocknet werden, zeigt das erhaltene bahnförmige lichtempfindliche Material eine Neigung zur Kräuselung, wobei sich die mit der lichtempfindlichen Schicht überzogene Oberfläche an der Innenseite befindet. Diese "Einwärtskräuselung" des thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materials ist ungünstig bei der Handhabung und erbringt einen ernsthaft verringerten technischen Wert.

Wenn jedoch eine Polymerschicht, die darin dispergiertes Kaolin enthält, als Oberüberzugsschicht gemäss der Erfindung verwendet wird, kann diese Kräuselung vollständig vermieden werden oder markant verringert werden.

(5) Der Oberflächenglanz der lichtempfindlichen Schicht wird verringert, was die Beobachtung des erhaltenen Aufzeichnungsmaterials erleichtert und die Ermüdung der Augen erleichtert.

Die Erfindung wird nachfolgend im einzelnen anhand der folgenden nicht begrenzenden Beispiele bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung erläutert. Falls nichts anderes angegeben ist, sind sämtliche Teile, Prozentsätze, Verhältnisse und dgl. auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

11 g Laurinsäure wurden in 100 ml Butylacetat gelöst und, während die Lösung bei 10° C gehalten wurde, wurden 100 ml einer verdünnten wässrigen Salpetersäurelösung (pH bei 15° C: 2,0) unter Rühren mit einem Rührer zugesetzt. Dann wurden unter fortgesetztem Rühren 50 ml einer wässrigen Lösung (abgekühlt auf 0° C) des Silberammoniumkomplexsalzes mit einem Gehalt von 8,5 g Silbernitrat im Verlauf 1 Minute zur Umsetzung der Laurinsäure mit dem Silberion zugesetzt. Dabei wurden spindelförmige Silberlauratkristalle mit einer Länge von etwa 1 Mikron und einer Breite von etwa 0,05 Mikron erhalten. Das erhaltene Silbersalz wurde aufeinanderfolgend mit Wasser und Methanol gewaschen. Anschliessend wurden 3,0 g Polyvinylturyral und 20 ml Isopropylalkohol zu 2,7 g Silberlaurat zugesetzt und unter Anwendung einer Kugelmühle dispergiert und eine Polymerdispersion von Silberlaurat erhalten. Diese Dispersion wurde auf einem Papierträger zu einer Silbermenge von 0,8 g je 1 m² des Trägers aufgezogen und getrocknet und die Probe (A) erhalten. Eine Lösung mit 15 Gew.% Polystyrol in Methyläthylketon wurde als Oberüberzug auf die Silbersalzschicht der Probe (A) zu einer Trockenstärke von 2 Mikron aufgezogen und die Probe (B) erhalten.

Getrennt wurden 10 Gew.%, bezogen auf Polystyrol, an Kaolin (Produkt der Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

zu einer 15%igen Lösung von Polystyrol in Methyläthylketon zugesetzt und nach der einheitlichen Dispergierung unter Anwendung einer Kugelmühle wurde die Dispersion auf die lichtempfindliche Schicht einer gleichen Probe wie die Probe (A) als Obenüberzugsschicht zu der gleichen Trockenstärke wie die Obenüberzugsschicht der Probe (B) aufgezogen und dadurch die Probe (C) erhalten.

Jede Probe wurde innig auf ein Linienbildoriginal zur Anwendung für die Kopierung aufgelegt und mit einer Belichtung von 200 000 lx·sec unter Anwendung der Strahlung einer Wolframlichtquelle belichtet. Dann wurde jede Probe auf 120° C während 20 Sekunden erhitzt, indem die Probe zwischen erhitzte Metallplatten zur Entwicklung gebracht wurde.

Bei der Probe (A), die frei von dem Obenüberzug war, haftete die lichtempfindliche Schicht an der erhitzten Metallplatte. Wenn die Fähigkeit zur Beschriftung der Proben (A), (B) und (C) unter Anwendung eines Bleistiftes, eines Kugelschreibers und einer Tintenfeder untersucht wurde, zeigte die Probe (C) ganz ausgezeichnete Eigenschaften im Vergleich zu den Proben (A) und (B). D. h. es war praktisch unmöglich, mit einem Bleistift oder dgl. auf die Proben (A) und (B) auf Grund der starken Glätte zu schreiben, während bei der Probe (C) gemäss der Erfahrung die Beschriftung ohne jegliche Schwierigkeit mit äusserster Schärfe möglich war.

Darüberhinaus besass die Probe (C) eine bessere Lagerungsstabilität und weniger Oberflächenglanz im Vergleich zu den Proben (A) und (B).

Beispiel 2

Die gleichen Versuche wie in Beispiel 1 wurden durchge-

führt, jedoch unter Anwendung von Celluloseacetatbutyrat anstelle von Polystyrol als Polymeres für die Obenüberzugsschicht.

Die Probe gemäss der Erfindung zeigte keine Haftung an der Heizplatte bei der Wärmeentwicklung und war im Vergleich zu den anderen Proben hinsichtlich der Fähigkeit zur Beschriftung, hinsichtlich der Lagerungsstabilität, der geringeren Kräuselung und den geringeren Oberflächen- glanzes überlegen.

Beispiel 3

Die gleichen Versuche wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, wobei jedoch eine Lösung mit 15 Gew.% Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran als Polymerlösung für die Obenüberzugsschicht anstelle der Lösung mit 15 Gew.% Polystyrol in Methyläthylketon gemäss Beispiel 1 verwendet wurd.

Dabei wurden die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten. Die Probe mit der aufgezogenen kaolininhaltigen Obenüberzugsschicht auf der lichtempfindlichen Schicht hatte eine ganz ausgezeichnete Eignung zur Beschriftung mit einem Bleistift und war auch in den anderen Gesichtspunkten überlegen.

Beispiele 4 bis 9

Die gleichen Versuche wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, wobei jedoch die folgende Polymerlösung als Polymerlösung für die Obenüberzugsschicht anstelle der in Beispiel 1 eingesetzten Polystyrollösung in Methyl- äthylketon verwendet wurde.

- (4) Eine 15%ige Tetrahydrofuranlösung eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren (Vinylchlorid: 95 Gew.%, Vinylacetat: 5 Gew.%).
- (5) Eine 15%ige Tetrahydrofuranlösung von Polymethylmethacrylat.
- (6) Eine 15gew.%ige Lösung von Tetrahydrofuran eines Polyurethanskautschauchs.
- (7) Eine 15gew.%ige Tetrahydrofuranlösung eines Xylolharzes.
- (8) Eine 15gew.%ige Tetrahydrofuranlösung von Benzylcellulose.
- (9) Eine 15gew.%ige Isopropylalkoholösung von Polyvinylbutyral.

Mit sämtlichen Polymeren (4) bis (9) waren diejenigen Proben mit der kaolinhaltigen Obenüberzugsschicht ganz ausgezeichnet hinsichtlich der Eignung zur Beschriftung mit einem Bleistift oder dgl. im Vergleich zu den Proben, die eine Obenüberzugsschicht hatten und mit Proben, die eine katolinfreie Obenüberzugsschicht hatten.

Beispiel 10

Die gleichen Versuche wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, wobei jedoch handelsübliches säurebehandeltes Kaolin in Mengen von 0,5, 1, 5, 10, 20, 25, 30, 50, 100 oder 200 Gew.%, bezogen auf das Gewicht von Polystyrol, als Kaolin entsprechend Beispiel 1 verwendet wurde.

Die Proben mit einem Gehalt von 1 bis 100 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, an säurebehandeltem Kaolin waren für die gewünschten Aufgaben wirksam. Insbesondere waren Proben mit einem Gehalt von 5 bis 25 Gew.% des säurebehandelten Kaolins für günstige Ergebnisse geeignet.

Die gleichen Effekte wie in den vorstehenden Beispielen wurden auch mit Proben beobachtet, die mit anderen Silbersalzen überzogen waren, beispielsweise Silbermyristat, Silberpalmitat, Silberstearat, Silberbehenat, dem Silbersalz von Benzotriazol und dgl. Diese Effekte sind in den folgenden Beispielen belegt.

Beispiel 11

3,4 g Behensäure wurden in 100 ml Toluol von 60° C gelöst und die Lösungstemperatur auf 60° C eingestellt. Dann wurde eine Lösung von 0,1 g Quecksilber(II)-nitrat in 100 ml einer verdünnten wässrigen Salpetersäurelösung, deren pH-Wert 2,0 bei 25° C war, mit der vorstehenden Lösung unter Rühren mit einem Rührer vermischt. Dieses Gemisch wurde bei 60° C gehalten und hierzu wurde unter fortgesetzten Rühren mit dem Rührer eine wässrige Lösung zugegeben, welche durch Zusatz von wässrigem Ammoniak zu etwa 80 ml einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 1,7 g Silbernitrat zur Bildung des Silberammoniumkomplexsalzes hergestellt worden war, worauf das Gesamtvolumen auf 100 ml mit Wasser gebracht wurde. Dabei wurde eine Dispersion, die feine Kristalle von Silberbehenat enthielt, erhalten. Diese Dispersion wurde 25 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen, worauf sich die Dispersion in eine wässrige Phase und eine Toluolphase trennte.

Zunächst wurde die wässrige Phase abgenommen. Dann wurden 400 ml frisches Wasser zugegeben, um unter Dekantierung zu waschen. Dieses Verfahren wurde 3 mal wiederholt. Dann wurden 400 ml Methanol zugesetzt, wobei das Silberbehenat durch Zentrifugieren gesammelt wurde. Dabei wurden 4,1 g Silberbehenatkristalle, die praktisch kugelförmig waren und einen Durchmesser von etwa 0,3 Mikron hatten,

erhalten. 2,5 g des dabei erhaltenen Silberbehenats wurden zu 20 ml einer Isopropylalkohollösung mit einem Gehalt von 2 g Polyvinylbutyral zugesetzt und der Kugelvermahlung während 1 Stunde zur Herstellung der Polymerdispersion unterworfen. Zu 20 ml dieser Polymerdispersion des Silbersalzes wurden die folgenden Komponenten zur Herstellung einer thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Masse zugesetzt. Diese Masse wurde dann auf ein photographisches Barytpapier in einer Silbermenge von 1,1 g je 1 m^2 des Trägers aufgezogen und ein thermisch-entwicklungsfähiges lichtempfindliches Material (A) erhalten:

Ammoniumbromid (Methanolösung mit 2,5 Gew.%)	1 ml
Benzoxazolylidenrhodanin als Sensibilisierfarbstoff (Chloroformlösung mit 0,025 Gew.%)	1 ml
2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) (Methylcellosolve Lösung mit 25 Gew.%)	3 ml
Phthalazinon (Methylcellosolverlösung mit 2,5 Gew.%)	1 ml

Die Fähigkeit zur Beschriftung, die maximale Reflexionsdichte, die maximale Reflexionsdichte nach der Inkubierung und dem Wärmebeständigkeitstest des aufgezogenes Filmes wurden mit dem auf diese Weise hergestellten lichtempfindlichen Material (A), dem durch Obenaufziehen einer Tetrahydrofuranlösung mit 15 Gew.% eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren (Copolymeres aus 95 Gew.% Vinylchlorid und 5 Gew.% Vinylacetat) zu einer Trockenstärke von 10 Mikron hergestellten lichtempfindlichen Material (B) und dem durch Zusatz von 7 Gew.%, bezogen auf das Polymergewicht, an Kaolin zu der vorstehend geschilderten Obenüberzugspolymerlösung, wie für das lichtempfindliche

Material (B) angegeben, zur Dispergierung und Obenaufziehen auf eine Probe der gleichen Zusammensetzung wie das lichtempfindliche Material (A) zu der gleichen Trockenstärke wie bei dem lichtempfindlichen Material (B) hergestelltes lichtempfindliches Material (C). Die Reflexionsdichte wurde durch Aussetzung der lichtempfindlichen Materialien zu einem Belichtungsbetrag von 250 000 lx sec unter Anwendung der Strahlung einer Wolframlichtquelle, Erhitzen auf 120° C während 30 Sekunden zur Entwicklung und Bestimmung der erhaltenen Schwarzreflexionsdichte bestimmt. Der Inkubationstest wurde durch Lagerung der Proben an einem dunklen Platz bei 50° C und unter 80 % relativer Feuchtigkeit während 3 Tagen durchgeführt, worauf sich die gleiche Belichtung und Entwicklung wie vorstehend anschloss. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

	<u>Lichtempfind-</u> <u>liches</u> <u>Material (A)</u> (keine Obenüber- zugspolymer- schicht)	<u>Lichtempfind-</u> <u>liches</u> <u>Material (B)</u> (kaolinfreie Obenüberzugs- polymer- schicht)	<u>Lichtempfind-</u> <u>liches</u> <u>Material (C)</u> (kaolinhaltige Obenüberzugs- polymerschicht)
Fähigkeit zur Beschrif- tung	mässig	äusserst schlecht	gut
Maximale Re- flexions- dichte	2,3	2,5	2,5
Maximale Re- flexions- dichte nach der Inkubie- rung	0,5	1,8	2,0
Wärmebestän- digkeit des aufgezogenen Filmes	schlecht	gut	gut
Ausmass der Kräuselung	kaum beob- achtet	ernsthaft	kaum beob- achtet

Beispiel 12

6 g Benzotriazol wurden in 100 ml Isoamylacetat bei 50° C gelöst und die Lösung auf -15° C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren mit einem Rührer eine wässrige Lösung zugesetzt, welche durch Auflösung von 0,25 g Quecksilber(II)-nitrat und 8,5 g Silbernitrat in 100 ml einer verdünnten Salpetersäurelösung (pH bei 25° C 2,0) hergestellt worden war und auf 3° C eingeregelt. Dabei wurde eine Dispersion, die feine Kristalle des Silbersalzes von Benzotriazol enthielt, erhalten. Diese Dispersion wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen, worauf sich die Dispersion in eine wässrige Phase und eine Isoamylacetatschicht trennte.

2439460

Zunächst wurde die wässrige Phase abgenommen. Dann wurden 400 ml frisches Wasser zugegeben und unter Dekantierung gewaschen. Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt. dann wurden 400 ml Methanol zugesetzt und das Silbersalz von Benzotriazol durch Zentrifugierung gewonnen. Dabei wurden 8 g des Silbersalzes von Benzotriazol erhalten. Das erhaltene Silbersalz von Benzotriazol bestand aus praktisch kugelförmigen Körnern mit einem Durchmesser von etwa 0,04 Mikron. 2,5 g des dabei erhaltenen Silbersalzes von Benzotriazol wurden zu 40 ml einer Isopropylalkohollösung mit einem Gehalt von 4 g Polyvinylbutyral zugesetzt und der Kugelvermahlung während 4 Stunden zur Herstellung einer Polymerdispersion des Silbersalzes unterworfen. Zu 40 ml dieser Polymerdispersion des Silbersalzes wurden die folgenden Komponenten zur Herstellung eines thermisch-entwicklungsfähigen lichtempfindlichen Materials zugesetzt. Diese Masse wurde dann auf einen Polyäthylenterephthalatfilmträger zu einer Silbermenge von 1,8 g je 1 m^2 des Trägers aufgetragen und das thermisch entwicklungsfähige lichtempfindliche Material (A) erhalten:

Ammoniumjodid (Methanollösung mit 8,5 Gew.%)	1 ml
Methylcellosolvelösung mit einem Gehalt von 2 g Ascorbinsäure-monopalmitat und 2 g Ascorbinsäure-dipalmitat	10 ml
Benzoxazolylidenrhodanin als Sensibilisierfarbstoff (Chloroformlösung mit 0,2 Gew.%)	1 ml
N-Äthyl-N'-dodecylharnstoff (Methylcellosolvelösung mit 2,5 Gew.%)	2 ml

Die Fähigkeit zur Beschriftung, die maximale Durchlässigkeitsdichte, die maximale Durchlässigkeitsdichte nach der Inkubierung und die Wärmebeständigkeit des auf-

gezogenen Filmes wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 mit dem auf diese Weise hergestellten lichtempfindlichen Material (A), einem durch Obenüberziehen einer Tetrahydrofuranlösung mit 15 Gew.% eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren (gleiches Material wie in Beispiel 11) zur einer Trockenstärke von 2 Mikron auf eine Probe der gleichen Zusammensetzung wie das lichtempfindliche Material (A) hergestellten lichtempfindlichen Material (B) und einem durch Zusatz von 5 Gew.%, bezogen auf das Polymere, an Kaolin zu der vorstehend geschilderten Oberüberzugspolymerlösung unter Dispergierung und Aufziehen derselben zu der gleichen Stärke wie im lichtempfindlichen Material (B) hergestellten lichtempfindlichen Material verglichen (C). Diese Versuche wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 ausgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt.

Lichtempfindliches Material (A) (ohne Obenüberzugspolymer-schicht)	Lichtempfindliches Material (B) (kaolinfreie Obenüberzugs-polymer-schicht)	Lichtempfindliches Material (C) (kaolininhaltige Oberüberzugs-schicht)
Fähigkeit zur Beschriftung	mässig	äusserst schlecht
Maximale Transmissionsdichte	2,0	2,8
Maximale Transmissionsdichte nach der Inkubierung	1,4	2,7
Wärmebeständigkeit des aufgezogenen Filmes	schlecht	gut
		gut

Beispiel 13

Bei der Probe B von Beispiel 1 wurden sechs der gleichen Arten von Überzugsmaterialien hergestellt, wobei jedoch organophile Kieselsäuren, Bentonit, Siliciumdioxid, gepulvertes Glas, Titanoxid oder Zinkoxid anstelle von Kaolin verwendet wurden. Ein Vergleich der Probe B von Beispiel 1 unter Anwendung von Bleistift und Kugelschreiber in den drei Gesichtspunkten der Eignung zur Beschriftung, der Oberflächenhelligkeit und der Haftung an der Wärmeentwicklungseinrichtung zeigte, dass die Probe B von Beispiel 1, welches Kaolin enthielt, die besten Eigenschaften hatte.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand spezifischer Ausführungsformen beschrieben, ohne dass sie hierauf begrenzt ist.

Patentansprüche

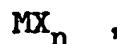
1. Thermisch-entwicklungsfähiges lichtempfindliches Material, bestehend aus einem Träger, welcher darauf befindlich (a) ein organisches Silbersalz, (b) eine katalytische Menge eines Silberhalogenides oder einer zur Bildung eines lichtempfindlichen Silberhalogenides bei der Umsetzung mit dem organischen Silbersalz der Komponente (a) fähige Komponente, (c) ein reduzierendes Mittel und (d) einen Binder aufweist, und einer Oberüberzugsschicht, die aus einer Polymerschicht mit darin dispergiertem Kaolin besteht.

2. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kaolin aus Kaolinit, Nacrit, Dickit, Halloysit oder hydratisiertem Halloysit besteht.

3. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1, oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kaolin in der Oberüberzugsschicht in einer Menge von etwa 1 bis 100 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, vorliegt.

4. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtempfindliche Silberhalogenid aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberbromjodid, Silberchlorbromjodid, Silberchlorbromid, Silberjodid oder Gemischen hiervon besteht.

5. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung, welche mit dem organischen Silbersalz (a) unter Bildung von lichtempfindlichem Silberhalogenid reagiert, aus einer anorganischen Verbindung der folgenden Formel:



worin M ein Wasserstoffatom eine Ammoniumgruppe oder ein Metallatom, X ein Halogenatom und n die Zahl 1, falls M ein Wasserstoffatom oder eine Ammoniumgruppe ist, und, falls M ein Metallatom ist, n die Wertigkeit des Metalls bedeuten, und/oder einer organischen Halogenverbindung besteht.

6. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Halogenverbindung aus Triphenylmethylchlorid, Triphenylmethylbromid, 2-Brom-2-methylpropan, 2-Brombuttersäure, 2-Bromäthanol, Dichlorbenzophenon, Jodofform, Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff besteht.

7. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der lichtempfindlichen Silberhalogenidkomponente im Bereich von etwa 0,001 bis 0,5 Mol je Mol der organischen Silbersalzkomponente (a) liegt.

8. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das reduzierende Mittel aus einem substituierten Phenol, einem Bisphenol, einem Bisnaphthol, einem Polyhydroxybenzol, einem Polyhydroxynaphthalin, einem Naphthol, einem Hydrochinonmonoäther, Ascorbinsäure oder Ascorbinsäurederivaten, einem 3-Pyrazolidon, einem Pyrazolin-5-on, einem reduzierenden Saccharid, Kojisäure oder Hinokitiol besteht.

9. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des reduzierenden Mittels als Komponente (c) im Bereich von etwa 0,1 bis 5 Mol je Mol des organischen Silbersalzes als Komponente (a) liegt.

10. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Binderkomponente (d) zu dem organischen Silbersalz

als Komponente (a) im Bereich von etwa 4 : 1 bis 1 : 4 liegt.

11. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht zusätzlich mindestens einen optischen Sensibilisator und ein Mat- tierungsmittel enthält.

12. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Silbersalz aus

einem Silbersalz einer Verbindung mit einer Iminogruppe, einem Silbersalz einer Verbindung mit einer Mercapto- oder Thiongruppe,

einem Silbersalz einer Verbindung mit einer Carboxygruppe, einem Silbersalz eines Tetrazaindens,

einem Silbersalz eines Pentazaindens,

einem Silbersalz einer S-2-Aminophenylthioschwefelsäure,

einem Silbersalz eines metallhaltigen Aminoalkohols oder einem Silbersalz eines Metallchelates einer organischen

Säure

besteht.